

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

2

(11)Publication number : 58-152027

(43)Date of publication of application : 09.09.1983

(51)Int.Cl.

C08J 9/22

(21)Application number : 57-035654

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.03.1982

(72)Inventor : MORI KIYOSHI
NAKAMURA KYOICHI
ANDO MASAO
SENDA KENICHI
NISHIDA TATSUHIKO

(54) PREPARATION OF POLYOLEFIN RESIN TYPE FOAM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled foam having improved fusing between particles, by expanding a mixture of polyolefin type resin particles with a foaming agent under heating, impregnating or coating the resultant expanded particles with an organic compound having a melting point and boiling point in specific ranges filling the impregnated or coated expanded particles in a mold, and molding the particles.

CONSTITUTION: In impregnating polyolefin type resin particles, e.g. particles of random copolymeric particles of propylene with ethylene, with a foaming agent, e.g. propane or dichlorofluoromethane, or after impregnating the polyolefin type resin particles with the foaming agent and expanding the particles under heating, an organic compound, e.g. a phthalic or fatty acid ester, having $\leq 100^{\circ}$ C melting point and $\geq 150^{\circ}$ C boiling point and preferably 6.0W10.0 solubility parameter value in an amount of usually 0.01W10pts.wt. based on 100pts.wt. resin particles is impregnated into or applied to the resin particles. The resultant resin particles are then filled in a mold and molded under heating to give the aimed resin foam.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑮ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—152027

⑤ Int. Cl.³
C 08 J 9/22

識別記号

庁内整理番号
7438—4F

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ポリオレフィン系樹脂発泡体の製造方法

豊中市向丘1—54—1

⑰ 特 願 昭57—35654

⑰ 発 明 者 千田健一

明石市宮の上1—17—809

⑰ 出 願 昭57(1982)3月6日

⑰ 発 明 者 西田建彦

茨木市下穂積4—13—610

⑰ 発 明 者 森清

加古川市野口町長砂97—69

⑰ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社

⑰ 発 明 者 中村京一

摂津市烏飼西5—2—77

大阪市北区中之島3丁目2番4号

⑰ 発 明 者 安藤正夫

⑰ 代 理 人 弁理士 浅野真一

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン系樹脂発泡体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオレフィン系樹脂粒子に発泡剤を含有せしめ加熱することによつてポリオレフィン系樹脂発泡粒子とした後、金型に充填し加熱成形する方法において、該ポリオレフィン系樹脂発泡粒子に沸点150℃以上、融点100℃以下の有機化合物を塗布又は含浸させることを特徴とするポリオレフィン系樹脂発泡体の製造方法。

(2) ポリオレフィン系樹脂粒子がポリプロピレン系樹脂を主成分とする樹脂粒子である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

(3) ポリプロピレン系樹脂粒子がプロピレンとエチレンのランダム共重合体樹脂を主成分とする樹脂粒子である特許請求の範囲第2項記載の製造方法。

(4) 有機化合物が常温で液状のものである特許

請求の範囲第1項記載の製造方法。

(5) 有機化合物の溶解度パラメータ値が6.0～10.0である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

(6) 有機化合物がフタル酸エステルである特許請求の範囲第5項記載の製造方法。

(7) 有機化合物が脂肪酸エステルである特許請求の範囲第5項記載の製造方法。

(8) 有機化合物が脂肪族二塩基酸エステルである特許請求の範囲第5項記載の製造方法。

(9) 有機化合物が芳香族カルボン酸エステルである特許請求の範囲第5項記載の製造方法。

(10) 有機化合物がグリセリンの脂肪酸エステルである特許請求の範囲第5項記載の製造方法。

(11) 有機化合物が脂肪族炭化水素又は塩素化パラフィンである特許請求の範囲第5項記載の製造方法。

(12) 有機化合物が芳香族炭化水素である特許請求の範囲第5項記載の製造方法。

(13) 有機化合物をポリオレフィン系樹脂を発泡

させた後に塗布又は含浸させる特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を型内成形することによつて所望の形状を有する成形体を製造する方法に関するものであり、更に詳しくは、型内成形する際の成形性の良好なポリオレフィン系樹脂発泡体の製造方法に関するものである。

発泡体を型内成形する方法としては、粒子化した基材樹脂に発泡剤を含有させ、加熱等によつて発泡させ発泡粒子とした後、この発泡粒子を所望の形状を有する金型に充填し、加熱成形する方法が一般的である。この型内成形によれば複雑な形状を有する発泡成形体を得られるが、予め発泡させた発泡粒子を用いている為、成形時の加熱条件が低いと粒子間の融着が不充分となり、もろい成形体となつてしまう。従つて融着の良好な成形体を得る為には、樹脂の軟化温度以上に加熱しなければならない。特にポリエチレン、ポリプロピレン

体及びポリプロピレン系重合体が含まれるが、融点の高いプロピレンとエチレンのランダム共重合体などのポリプロピレン系樹脂にこの方法を用いると特に有効である。

発泡粒子に塗布又は含浸させるべき有機化合物は沸点150℃以上、好ましくは200℃以上、融点100℃以下、好ましくは80℃以下であることが必要である。沸点が150℃未満では発泡粒子表面からの揮散及び樹脂中への拡散等によつて発泡粒子表面付近に安定的に局在化し難く、従つて粒子表面付近のみを可塑化し融着を促進するという目的には適さない。このような有機化合物を多量塗布した時には、内部まで拡散し発泡体としての物性を低下させ、塗布量が少量の時には、樹脂の可塑化が充分行なえず、従つて目的とする融着の促進が行なえない。又、融点が100℃をこえるものは融解と樹脂への浸透に時間を要し、成形時に粒子表面を可塑化するという機能が低下し、従つて目的とする融着の向上をあまり期待できなくなる。

ン等のポリオレフィン系樹脂を用いる場合には、結晶性ポリマーであるため樹脂の融点以上の強い加熱を行なわなければならない。このような強い加熱条件は成形体外観の悪化、成形コストのアップ等の種々のデメリットを生ずる。

本発明者らは、これらのデメリットを解消し、各粒子間の融着のよいポリオレフィン系型内発泡成形体を安価に製造すべく鋭意研究した結果、本発明を成すに到つた。即ち本発明は、ポリオレフィン系樹脂粒子に発泡剤を含有せしめ、加熱することによつてポリオレフィン系樹脂発泡粒子とした後、金型に充填し加熱成形する方法において、該ポリオレフィン系樹脂発泡粒子に沸点150℃以上、融点100℃以下の有機化合物を塗布又は含浸させることを特徴とするポリオレフィン系樹脂発泡体の製造方法である。以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の方法は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする樹脂粒子に適用されるものであり、ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン系重合

又、少量で加熱成形時に発泡粒子表面付近を有効に可塑化して融着を促進するためには、ポリオレフィンと有機化合物の相溶性が良好であるのが好ましく、溶解度パラメータ値(SP値)5.0~10.0であることが好ましい。以上の条件を満たす有機化合物としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル化合物；アジピン酸-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族二塩基エステル；フェニルステアリン酸ブチル等の脂肪酸エステル；大豆油、ヤシ油等のグリセリンエステル；ジエチレングリコールジベンゾエート、ジプロピレングリコールジベンゾエート等の芳香族カルボン酸エステル；及び流動パラフィン、鉱素化パラフィン等が挙げられる。これらの有機化合物は単独で用いられてもよく、又2種以上を併せ用いてもよい。

これらの有機化合物の好ましい使用量は、夫々の有機化合物のポリオレフィン発泡粒子に対して

示す可塑化効果によつて異なり、可塑化効果が大きければ少ない量で済み、可塑化効果が小さければ多く用いなければならないが、夫々の有機化合物の最適使用量をこえて用いる場合には却つて融着の悪化が見られる。従つて、通常発泡粒子100部に対し0.01~10重量部が使用され、好ましくは0.1~5重量部である。10重量部をこえて用いても過剰であり、効果は少ない。

これらの有機化合物を発泡粒子に塗布又は含浸させる方法としては、(1)発泡剤を粒子中に含浸させる工程において、有機化合物を添加する方法、(2)粒子に発泡剤を含浸した後、粒子に塗布する方法、(3)粒子に発泡剤を含浸し、発泡させた後その発泡粒子に塗布する方法等の方法がある。

(1)において、用いられる発泡剤としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の炭化水素、及びジクロルジフルオルメタン、トリクロルモノフルオルメタン、ジクロルテトラフルオルエタン等のハロゲン化炭化水素等、主に低沸点の有機化合物があげられるが、これらの発泡剤を粒子中に

このように、可塑化能を有する有機化合物を塗布又は含浸させたポリオレフィン系樹脂発泡粒子を金型内に充填し、加熱成形すれば、熱媒体の使用量が少なく、しかも融着率の高い、粒子同志が強固に融着した成形体を得られる。

以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1

プロピレンとエチレンのランダム共重合体粒子(エチレン含有率4.1%、MI90)100重量部とジクロルジフルオルメタン80重量部を密閉容器中に入れ温度60℃で4時間保持することにより、該樹脂粒子にジクロルジフルオルメタンを含有せしめた後、圧力1.7 kg/cm²の水蒸気中で80秒の加熱を行ない、11.9倍に発泡したプロピレンとエチレンのランダム共重合体樹脂発泡粒子を得た。更に、該発泡粒子を密閉容器中で25 kg/cm²の空気加圧下、温度80℃で4時間保持した後、圧力2.8 kg/cm²の水蒸気にて80秒の加熱を行ない8.5倍に発泡させた。こうして得られた発泡粒子を再び密閉容器中で20 kg/cm²の空気加圧

含浸させる方法としては、液状発泡剤の入った容器中に粒子を浸漬させる方法、容器中で粒子と発泡剤蒸気を接触させる方法、攪拌器付きの容器中で水媒体に粒子と発泡剤を懸濁させ含浸させる方法等があり、このとき、容器に攪拌機等の混合装置を設置し、用いる有機化合物を加え混合すれば、発泡剤の含浸に伴つて、有機化合物は粒子表面に付着するが、分子量が大きい為粒子表面付近に含浸され、その後の発泡工程を経た後も発泡粒子の表面付近に存在している。(2)の方法については、上記のごとくして発泡剤を含浸した後、その容器中に有機化合物を加え混合することによつて粒子表面付近に存在させることもできるし、粒子を容器から取出した後、攪拌機付の容器、あるいは回転式容器等に粒子と有機化合物を入れて混合することによつて粒子表面に有機化合物を塗布することもできる。(3)の方法は、発泡粒子に塗布するものであり、攪拌機付きの容器中で発泡粒子と有機化合物を混合することによつて容易に塗布することができる。

下、温度60℃で4時間保持した後、この発泡粒子と、この発泡粒子に対しアジピン酸ジ-2エチルヘキシル8.5重量部を攪拌機付きの容器中に入れ、攪拌混合することによつて、発泡粒子表面にアジピン酸ジ-2エチルヘキシルを塗布した。この粒子を金型に充填し、圧力2.8 kg/cm²、温度148℃の水蒸気にて80秒の加熱を行ない発泡倍率4.5倍の成形体を得た。

この成形体表面に、カッターで深さ約5mmの切れ目を入れ、その部分を手で押し割り、その破断面における粒子内で割れた粒子数の全体(粒子界面で割れた粒子数と粒子内で割れた粒子数の和)に対する割合(以下、融着率と記す)を調べたところ90%であつた。

実施例2~6

実施例1で得られたプロピレンとエチレンのランダム共重合体樹脂の8.5倍発泡粒子に、それぞれ表1に示す有機化合物を塗布した後、実施例1と同じ方法で成形し、得られた発泡成形体の融着率を見た。

比較例 1～5

実施例 1 で有機化合物を塗布しない場合、及び実施例 1～5 の化合物よりも低沸点の有機化合物を塗布し、実施例 1 と同じ方法で成形したもの等の結果を表 1 に併わせ示した。なお、比較例 1 では塗布する有機化合物を過剰量用いたときの例である。

比較例 6

実施例 1 で得られた発泡粒子に有機化合物を塗布せず、金型に充填して、圧力 2.8 kg/cm²、温度 150℃ の水蒸気にて 60 秒間（実施例 1 の 2 倍）の加熱を行なつたところ発泡倍率 4.5 倍の成形体を得た。この成形体の融着率は 50% であった。

表 1

	塗布物質	塗布物質の沸点(℃)	塗布物質の SP 値	塗布量(重量%)	融着率(%)
実施例 1	アジピン酸ジ-2 エチルヘキシル	88.5	8.6	8.5	90
" 2	フタル酸ジ-2 エチルヘキシル	87.0	8.8	8.0	80
" 3	"	"	"	8.5	60
比較例 1	"	"	"	15.0	10
実施例 4	オレイン酸ブチル	200	9.0	8.0	70
" 5	セバシン酸ジ-2 エチルヘキシル	248	8.6	8.0	70
" 6	塩素化パラフィン (注 1)	—	9.7	8.0	60
比較例 2	なし	—	—	—	0
" 8	トルエン	110.6	8.9	8.0	10
" 4	トリクレン	87.2	9.5	8.0	20
" 5	四塩化炭素	76.7	8.6	8.0	10

(注 1) 商品名：アデカサイザー E450

(アデカアーガス化学工業社製)

実施例 7～10

実施例 1 と同様に、ジクロロジフルオルメタンを含有せしめたプロピレンとエチレンのランダム共重合体粒子に、表 2 に示した各化合物を攪拌機付きの容器中で混合することによつて塗布した後、圧力 1.7 kg/cm² の水蒸気にて加熱を行ない発泡させた後、更に 2.5 kg/cm² の空気加圧下、温度 80℃ で 4 時間保持した後、圧力 2.8 kg/cm² の水蒸気にて 80 秒の加熱を行ない表 2 に示した倍率の発泡粒子を得た。これらの粒子を夫々、密閉容器中で 2.0 kg/cm² の空気加圧下、温度 60℃ で 4 時間保持した後、金型に充填し、圧力 2.8 kg/cm² の水蒸気にて 80 秒の加熱を行ない成形した。得られた発泡成形体は、夫々、表 2 に示す融着率であった。

比較例 6、7

沸点が低い化合物を塗布した場合の結果を比較例 6、7 として表 2 に併わせ示した。

表 2

	塗布物質	塗布量(重量%)	発泡倍率(倍)	融着率(%)
実施例 7	アジピン酸ジ-2 エチルヘキシル	1.0	8.5	90
" 8	"	8.0	8.8	80
" 9	フタル酸ジ-2- エチルヘキシル	1.0	8.4	80
" 10	フタル酸ブチル ベンジル	1.0	8.5	80
比較例 6	トリクレン	1.0	8.5	0
" 7	四塩化炭素	1.0	8.5	0

実施例 11～14、比較例 8

ジクロロジフルオルメタン 10 重量% を含有した低密度ポリエチレン (MI = 1.5、ゲル分率 50%) を水蒸気で加熱し、ポリエチレン発泡粒子を得た。この発泡粒子を、容器中で圧力 9 kg/cm²、

温度60℃の空気雰囲気中に2時間保持した後、取り出したところ発泡粒子内圧は1.8 kg/cm²であつた。この粒子に、夫々表8に示した量のアジピン酸ジ-2エチルヘキシルを攪拌機付きの容器中で混合することによつて塗布し、金型に充填し、圧力1.5 kg/cm²、温度188℃、又は圧力2.0 kg/cm²、温度140℃の水蒸気にて80秒加熱し、2.7倍の成形体を得た。これらの成形体の融着率は、夫々表8の通りであつた。

表 8

	塗布物質	塗布量 (重量部)	成形蒸気 圧力(kg/cm ²)	融着率 (%)
実施例11	アジピン酸ジ-2 エチルヘキシル	0.17	1.5	60
" 12	"	0.88	1.5	60
" 18	"	1.18	1.5	80
" 14	"	2.0	1.5	60
比較例8	なし	—	1.5	0

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社

代理人 弁理士 浅野 真一

平成 1. 6. 6 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 35654 号 (特開 昭 58-152027 号, 昭和 58 年 9 月 9 日 発行 公開特許公報 58-1521 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 1 (3)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C08J 9/22		8517-47

手続補正書

平成 58 年 9 月 2 日

特許庁長官 吉田文毅殿

1. 事件の表示

昭和 57 年 特 許 願 第 35654 号

2. 発明の名称

ポリオレフィン系樹脂顆粒体の製造方法

3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

在 所 大阪市北区中之島三丁目2番4号

(004) 豊和化学工業株式会社

氏 名 (名称) 代表者 新納 廣 人

4. 代理人

在 所 大阪市西区京町筋1丁目15番2号

東京ビル5階 (電話 06-441-4177)

氏 名 (名称) 弁護士 浅 野 真 一

5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明の欄」

8. 補正の内容

(1) 明細書第9頁18行目「 h_0/c_0 」を「 h_0/c_1 」

(「ゲージ圧、以下同じ」) に補正する。

方 式
留 置

